



Reference (2)

DECLARATION OF TRANSLATOR

I, Maho Kaseki, c/o the Inoue & Associates of 3rd Floor, Akasaka Habitation Building, 3-5, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan do solemnly and sincerely declare that I am conversant with the Japanese and English languages and that I have executed with the best of my ability this translation into English of Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. Hei 2-201811, and believe that the translation is true and correct.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

October 1, 2003  
(Date)

Maho Kaseki  
Maho KASEKI

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) Laid-Open Patent Gazette (A)

(11) Unexamined Patent Application  
Laid-Open Specification  
Hei No. 2-201811

(43) Laying-Open date:  
August 10, 1990

---

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Index	Patent Office Reference No.
H 01 B 1/24	A	7364-5G
		Request for Examination: no yet requested
		Number of Claims: 2 (5 pages in total)

---

(54) Title of the Invention

(21) Patent Application Hei No. 1-19630

(22) Filing date: January 31, 1989

(72) Inventor: Hiroki ISHIDA

2-2, Kinugaoka, Mooka-shi,  
Tochigi-ken

(72) Inventor: Tetsuji KODAIRA

2-2, Kinugaoka, Mooka-shi,  
Tochigi-ken

(71) Applicant: GE Plastics Japan Ltd.

7-1, Nihonbashi Hashimoto-cho 2-chome, Chuo-ku,  
Tokyo

(74) Agent Mitsuo MATSUI

## SPECIFICATION

1. Title of the Invention: ELECTROCONDUCTIVE RESIN MIXTURE

### 2. Claims

1. An electroconductive resin mixture containing a polyphenylene ether, a polyamide and carbon black, wherein a major part of said carbon black is contained in a polyamide phase of said resin mixture.

2. A method for producing an electroconductive resin mixture containing a polyphenylene ether, a polyamide and carbon black, which comprises uniformly dispersing carbon black in a polyamide, followed by mixing with a polyphenylene ether.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### (Application Field in Industry)

The present invention relates to a resin mixture containing carbon black in addition to a polyphenylene ether and a polyamide, wherein the surface resistivity of the mixture is lowered by the use of the carbon black, and a method for producing the resin mixture.

#### (Prior Art)

Most of the thermoplastic resins are non-electroconductive. Accordingly, for electrostatic coating of a molded article of

a thermoplastic resin, the molded article is coated with an electroconductive primer prior to the electrostatic coating, or electroconductive particles or flakes (especially, electroconductive carbon black) are incorporated into the molded article. A resin composition containing a polyphenylene ether and a polyamide is used in a wide variety of fields due to the well-balanced properties thereof, and there is a demand for technique for conducting electrostatic coating a molded article of such a resin composition.

(Problems to be Solved by the Invention)

It is an object of the present invention to obtain a resin mixture suitable for electrostatic coating with less amount of electroconductive particles, wherein such a resin mixture is obtained by incorporating electroconductive particles into a resin composition containing a polyphenylene ether and a polyamide to thereby lower the surface resistivity as measured with respect to a molded article thereof.

(Means for Solving the Problems)

The present inventors have found that the above-described object can be achieved by a resin mixture produced by incorporating carbon black into a resin composition containing a polyphenylene ether and a polyamide such that a major part of the carbon black is contained in a specific phase of the resin

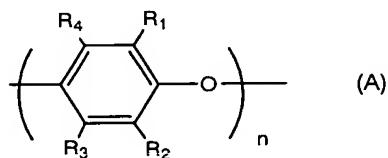
mixture, that is, a polyamide phase.

That is, the present invention provides an electroconductive resin mixture containing a polyphenylene ether, a polyamide and carbon black, wherein a major part of carbon black is contained in a polyamide phase of the resin mixture.

Further, the present invention also provides a method for producing an electroconductive resin mixture containing a polyphenylene ether, a polyamide and carbon black, which comprises uniformly dispersing carbon black in a polyamide, followed by mixing with a polyphenylene ether.

It is preferred that the carbon black is an electroconductive carbon black in which fine carbon black particles are connected with one another so as to form chains of the fine carbon black particles.

In the present invention, the polyphenylene ether per se is a known compound. The "polyphenylene ether" is a generic name of polymers which are, for example, represented by general formula (A):



wherein each of  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$  represents a monovalent substituent selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group,

an alkoxy group, or a haloalkyl or haloalkoxy group which has at least two carbon atoms positioned between a halogen atom and the phenyl ring and has no tertiary  $\alpha$ -carbon, and  $n$  is an integer representing a polymerization degree.

The polymer of the above formula may either be a homopolymer or a copolymer of at least two different monomer units shown in the above formula. As a specific example of preferred substituents  $R_1$  and  $R_2$ , there can be mentioned a  $C_{1-4}$  alkyl group. As a specific example of preferred substituents  $R_3$  and  $R_4$ , there can be mentioned a hydrogen atom or a  $C_{1-4}$  alkyl group. Examples of the polyphenylene ether include poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylene) ether, and poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylene) ether. Of these, especially preferred polyphenylene ether resin is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether. Examples of the polyphenylene ether copolymer include a copolymer which contains trialkylphenol (e.g., 2,3,6-trimethylphenol) units in addition to the recurring units of any of the above-mentioned polyphenylene ethers. Further, the polyphenylene ether may be a copolymer obtained by grafting a styrene compound on any of the above-mentioned polyphenylene ethers. Examples of the styrene compound-grafted polyphenylene ether include copolymers

produced by graft-copolymerization of the above-described polyphenylene ether with styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, chlorostyrene or the like.

The polyamide resin used in the present invention is a polyamide having, as main components, an amino acid, a lactam or a diamine, and a dicarboxylic acid. Examples of the main components include lactams, such as  $\epsilon$ -caprolactam, enanthlactam and  $\omega$ -laurolactam; amino acids, such as  $\epsilon$ -aminocaproic acid, 11-aminoundecanoic acid and 12-aminododecanoic acid; diamines, such as tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, undecamethylenediamine, dodecamethylenediamine, 2,2,4-/2,4,4-trimethylhexamethylenediamine, 5-methylnonamethylenediamine, m-xylylenediamine, p-xylylenediamine, 1,3-bisaminomethylcyclohexane, 1,4-bisaminomethylcyclohexane, bis-p-aminocyclohexylmethane, bis-p-aminocyclohexylpropane and isophoronediamine; and dicarboxylic acids, such as adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanic diacid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid and dimer acids. These components are used individually or in the form of a mixture of at least two different components, and subjected to polymerization. Both of the thus obtained polyamide homopolymers or copolymers may be used in the present invention. Examples of polyamides which are especially suitable for use in the present invention include poly-

caproamide (nylon 6), polyhexamethylenedipamide (nylon 66), polyhexamethylenesebacamide (nylon 610), polyundecaneamide (nylon 11), polydodecaneamide (nylon 12) and copolymers or mixtures thereof. There is no particular limitation with respect to the polymerization degree of the polyamide used in the present invention. For example, an appropriate polyamide can be selected from the polyamides, each of which has a relative viscosity of from 1.5 to 5.0 as measured at 25 °C with respect to a solution of the polyamide in a 1 % concentrated sulfuric acid solution.

Generally, the terminal groups of a polyamide are protected for adjustment of the melt viscosity and improvement of the thermal stability, and the molar ratio of the terminal amino group to the terminal carboxylic group (hereinafter, referred to as a "terminal group ratio") in a polyamide is controlled such that the terminal group ratio becomes 1 or less. In the present invention, it is preferred that the terminal group ratio is more than 1 (however, the polyamide used in the present invention is not limited to those having such a terminal group). Such a polyamide can be produced by conducting a polymerization using an excess amount of a compound (such as diamine) having a group capable of reacting with a carboxylic group. Alternatively, the polyamide having a terminal group ratio of more than 1 can also be produced by reacting a polyamide (having a terminal group ratio of 1 or less)



with a compound having a group capable of reacting with a carboxylic acid group. When a polyamide having a terminal group ratio of more than 1 is used, the appearance and mechanical strength of the final molded article are remarkably improved, as compared to from the case where a polyamide having a terminal group ratio of less than 1 is used. The terminal group ratio is preferably 1.1 or more, more preferably 1.3 or more.

In the present invention, the amount of the polyphenylene ether used is preferably in the range of from 5 to 80 parts by weight, more preferably 30 to 70 parts by weight, and the amount of the polyamide is preferably in the range of from 95 to 20 parts by weight, more preferably 70 to 30 parts by weight. In a molded article produced from the resin composition in which the amounts of the polyphenylene ether and the polyamide are within the above-mentioned ranges, the polyphenylene ether is dispersed as small particulate phases in the polyamide matrix phase. For improving the compatibility between the resins, a known compatibilizing agent can be used. Examples of known compatibility agents include polycarboxylic acids (such as citric acid and malic acid) and derivatives thereof; compounds (such as maleic anhydride), each having in its molecule (a) a double bond or a triple bond, and (b) a carboxyl group, an acid anhydride group, an acid amide group, an imido group, a carboxylic ester group or an epoxy group; and trimellitic anhydride chloride. These compatibilizing

agents may be used individually or in combination, and, if desired, the compatibilizing agent(s) may be used in combination with a peroxide. In the present invention, the amount of the compatibilizing agent used in the resin composition is preferably in the range of from 0.01 to 10 parts by weight.

With respect to a method for compatibilizing the polyphenylene ether and the polyamide, it is possible to employ, for example, a method in which a compatibility agent is simply added to and mixed with the polyphenylene ether and the polyamide, or a method in which the polyphenylene ether is reacted with citric acid, maleic anhydride or the like to modify the polyphenylene ether, followed by kneading with the polyamide. In the case where the polyphenylene ether is modified by the use of trimellitic anhydride chloride, it is preferable to add a chlorine-acceptor, such as a metal oxide.

The electroconductive carbon black suitable for use in the present invention has a structure in which fine carbon black particles are connected with one another so as to form chains of the fine carbon black particles, differing from carbon black used as a pigment in paints or the like. The suitable electroconductive carbon black is commercially available as Ketjenblack.

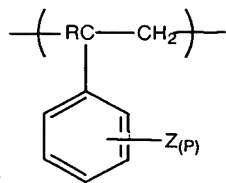
The amount of the electroconductive carbon black is preferably in the range of from 1 to 20 parts by weight, more preferably 2 to 10 parts by weight, relative to 100 parts by

weight of the total of the polyphenylene ether and the polyamide.

The resin mixture of the present invention may further contain conventional additives. Especially, for improving the impact resistance, the resin mixture may contain a rubbery polymer in an amount of 20 parts by weight or less, relative to 100 parts by weight of the total of the polyphenylene ether and the polyamide. Examples of the rubbery polymer include a styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer, a styrene-butadiene-styrene block copolymer, a styrene-isoprene-styrene block copolymer, a styrene-ethylene-propylene block copolymer, and a styrene-butadiene block copolymer.

These rubbery polymers may be hydrogenated, partially hydrogenated or acid-modified with maleic anhydride or the like. From the viewpoint of the thermal-aging resistance, it is preferred to use a hydrogenated rubbery polymer.

Further, as is conventionally conducted to improve the processability, a polystyrene type resin may be added to the resin mixture. The polystyrene type resin needs to contain at least 25 % by weight of recurring units derived from a vinyl aromatic compound, each of which is represented by the general formula:



wherein R represents a hydrogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group, and Z represents a halogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group, and p represents an integer of 1 to 5.

Examples of the polystyrene type resin include polymers of styrene and its derivatives (e.g.,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyltoluene, vinylxylene, ethylvinylxylene, vinylnaphthalene, and mixtures thereof), and styrene polymers modified by mixing with or interaction with a natural or synthetic elastomer, such as polybutadiene, polyisoprene, a butyl rubber, an EPDM rubber, an ethylene-propylene copolymer, a natural rubber, a polysulfide rubber, a polyurethane rubber or an epichlorohydrin rubber. As further examples of the polystyrene type resin, there can be mentioned a styrene-containing copolymers, such as a styrene-acrylonitrile copolymer (SAN), a styrene-butadiene copolymer, a styrene-maleic anhydride copolymer, a styrene-acrylonitrile-butadiene terpolymer (ABS), a poly( $\alpha$ -methylstyrene), and a copolymer of ethylvinylbenzene and divinylbenzene. Preferred examples of the resins used in the present invention include a polystyrene (homopolymer) and a rubber-modified polystyrene in which the rubber-modification is effected by mixing or grafting with 3 to 30% by weight,

preferably 4 to 12% by weight of a polybutadiene rubber or an EPDM rubber. It is desirable that the styrene type resin is used in an amount such that the excellent properties of the polyphenylene ether resin and the polyamide are not harmfully affected. Thus, it is preferred that the amount of the styrene type resin is 95 to 0 parts by weight, relative to 5 to 100 parts by weight of the total of the polyphenylene ether and the polyamide.

Moreover, to the resin mixture of the present invention may be added any of other additives, such as a pigment, a dye, a reinforcing agent, a filler, a heat resistance-imparting agent, an oxidative degradation-preventive agent, an anti-weathering agent, a lubricant, a mold release agent, a nucleating agent, a plasticizer, a flame retardant, a fluidity-improving agent and an anti-static agent.

In the present invention, in order to cause a major part of the carbon black to be contained in the polyamide phase, in advance, the carbon black is uniformly dispersed in the polyamide, and then, the resultant is mixed with the polyphenylene ether. Thus, a major part, preferably 70 % by weight or more, more preferably 90 % by weight or more, most preferably 95 % by weight or more, of the carbon black is caused to be contained in the polyamide phase. For uniformly dispersing the carbon black in the polyamide, the polyamide may be melted and mixed with the carbon black by a conventional mixing means. As

examples of the mixing means, there can be mentioned an extruder, a kneader, a roll mixer and a Banbury mixer. These conventional mixing means may be also used in the subsequent mixing with the polyphenylene ether.

The electroconductive resin mixture of the present invention encompasses such a mixture and a molded product as described above.

#### Example

The polyphenylene ether used in Example was poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether (trade name : Noryl, Engineering Plastics Corporation; intrinsic viscosity as measured at 25°C in chloroform = 0.48 dl/g).

The polyamide was nylon 6 (trade name : Unitika Nylon Resin A8030A).

As the rubbery polymer, SEBS (trade name : KRATON G1651, Shell Chemicals Incorporation) was used.

A polystyrene was also used. As the polystyrene, DICKSTYRENE CR3500 (trade name of a polystyrene produced and sold by Dainippon Ink & Chemicals Inc.) was added.

As the electroconductive carbon black, Ketjenblack EC600JD (Lion Corporation) was used.

92 Parts by weight of nylon 6 and 8 parts by weight of Ketjenblack were melt kneaded uniformly and extruded to obtain master pellets by means of a twin-screw extruder having a cyl-

inder temperature of 270 °C.

Subsequently, the obtained pellets were dry-blended with the other components in respective amounts shown in Table 1, followed by extrusion by means of a twin-screw extruder having a cylinder temperature of 300 °C, to thereby obtain pellets. The obtained pellets were dried at 120°C for 4 hours. Then, the pellets were formed into a test specimen having a size of 50 × 50 × 3 mm by means of an injection molding machine having a cylinder temperature of 280 °C and a mold temperature of 80 °C.

The surface resistivity of the prepared test specimen was measured. The results are shown in Table 1.

#### Comparative Example

20 Parts by weight of the electroconductive carbon black was uniformly kneaded with 80 parts by weight of a molten polystyrene by means of a Banbury mixer having a temperature of 200 °C, followed by pelletization using a twin-screw extruder having a temperature of 200 °C, to thereby obtain master pellets.

The obtained master pellets were uniformly dry-blended with the other components in respective amounts shown in Table 1. Then, the resultant blend was extruded in the same manner as in the Example to obtain pellets, and the pellets were formed into a test specimen in the same manner as in the Exam-

ple.

The amounts of the resins and the electroconductive carbon black used in the Example were the same as those in the Comparative Example.

Table 1

	Example	Comparative Example
Nylon 6 master batch	37.5	
Polystyrene master batch (Ketjenblack contained therein)	(3.0)	15 (3.0)
Polyphenylene ether	38	38
Citric acid	1	1
Nylon 6 (total amount of nylon 6)	6.5 (41)	41 (41)
Polystyrene (total amount of polystyrene)	12 (12)	- (12)
Surface resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^6$	$3.3 \times 10^{12}$

As can be seen from the above Table, the surface resistivity of the molded article of the Example is markedly low in spite of the fact that the compositions in the Example and the Comparative Example were the same.



MEMORANDUM ON INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

- (1) U.S. Patent No. 3,379,792
- (2) Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. Hei 2-201811
- (3) "Kagakugijutsushi (Journal of Chemical technology) MOL", pp. 41-46, published by Ohmsha Ltd. Japan, November 1987
- (4) U.S. Patent No. 5,977,240
- (5) U.S. Patent No. 5,714,846
- (6) European Patent No. 0 506 386 A2
- (7) U.S. Patent Application Publication No. 2003/0116757 A1

Reference (1) corresponds to Examined Japanese Patent Application Publication No. Sho 45-997 which is described at page 3, lines 6 to 12 of the present specification.

Reference (2) is described at page 4, lines 2 to 12 of the present specification.

Reference (3) is described at page 4, lines 12 to 18 of the present specification.

References (4) and (5) correspond to Unexamined Japanese Patent Application Laid-Open Specification No. Hei 8-48869 which is described at page 4, line 19 to page 5, line 1 of the present specification.

Reference (6) is described at page 5, lines 2 to 10 of the present specification.

Reference (7) corresponds to WO 01/81473 which is de-

scribed at page 5, line 11 to page 6, line 1 of the present specification.

References (2) and (3) are Japanese language documents, and full English translation of reference (2) and a partial English translation of reference (3) are, respectively, attached thereto.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-201811

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)8月10日

H 01 B 1/24

A

7364-5G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性樹脂混合物

⑰ 特 願 平1-19630

⑱ 出 願 平1(1989)1月31日

⑮ 発 明 者 石 田 博 巳 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2

⑯ 発 明 者 小 平 哲 司 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2

⑰ 出 願 人 日本ジーイープラスチックス株式会社  
東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

⑱ 代 理 人 弁理士 松井 光夫

明 細 書

1. 発明の名称 導電性樹脂混合物

2. 特許請求の範囲

1. ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物において、カーボンブラックが主にポリアミド相中に含有されることを特徴とする導電性樹脂混合物。

2. ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物を作る方法において、予めカーボンブラックをポリアミド中へ均一分散させた後、これとポリフェニレンエーテルとを混合することを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、カーボンブラックを含有して表面抵抗を低下されている、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドより成る樹脂混合物及びその製造方

法に関する。

(従来技術)

熱可塑性樹脂の多くは非導電性であり、従って熱可塑性樹脂の成形品を静電塗装するためには導電性プライマーを下塗するか、導電性粒子・フレーク、特に導電性カーボンブラックを混入している。ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを含む樹脂組成物は、バランスのとれた物性の故に多用されつつあり、成形品を静電塗装する要求がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む樹脂組成物に導電性粒子を混入して、成形品の表面抵抗を下げて静電塗装を適するようにするにおいて、より少ない量の導電性粒子で目的を達成しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、ポリフェニレンエーテルとポリアミドを含む樹脂組成物にカーボンブラックを混入するにおいて、カーボンブラックを特定の相、即

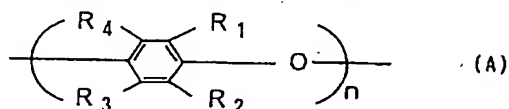
ちポリアミド相に主に含有せしめることにより、上記課題が解決されることを見出した。

すなわち本発明は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物において、カーボンブラックが主にポリアミド相中に含有されることを特徴とする導電性樹脂混合物である。

また本発明は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド及びカーボンブラックを含む導電性樹脂混合物を作る方法において、予めカーボンブラックをポリアミド中へ均一分散させた後、これとポリフェニレンエーテルとを混合することの特徴とする方法である。

カーボンブラックは、微細粒子が連なっている導電性カーボンブラックが好ましい。

本発明においてポリフェニレンエーテルとは、それ自体公知であり、たとえば一般式(A)



レン)エーテル、などが挙げられる。特に好ましいポリフェニレンエーテル樹脂はポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである。またポリフェニレンエーテル共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノールたとえば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記ポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物として、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

本発明で用いるポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。構成成分の具体例を挙げると $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどのラクタム、

(式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、並びに $R_4$ は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子とフェニル環との間に少くとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基及びハロアルコキシ基で第3級 $\alpha$ -炭素を含まないものから選んだ一価置換基を示し、 $n$ は重合度を表わす整数である)

で表わされる重合体の総称であって、上記一般式で表わされる重合体の一種単独であっても、二種以上が組合わされた共重合体であってもよい。好ましい具体例では $R_1$ 及び $R_2$ は炭素原子数1~4のアルキル基であり、 $R_3$ 、 $R_4$ は水素もしくは炭素原子数1~4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニ

$\epsilon$ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4- / 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、 $m$ -キシリレンジアミン、 $p$ -キシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス- $p$ -アミノシクロヘキシルメタン、ビス- $p$ -アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジアミンなどのジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸がある。これらの構成成分は単独あるいは二種以上の混合物の形で重合に供され、そうして得られるポリアミドホモポリマー、コポリマーいずれも本発明で用いることができる。特に本発明で

有用に用いられるポリアミドはポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、そしてこれらポリアミドの共重合体及び混合物である。ここで用いられるポリアミドの重合度については特に制限がなく、1%濃硫酸溶液の25℃における相対粘度がたとえば1.5～5.0の範囲にあるものを任意に用いることができる。

これらのポリアミドの末端基は、通常、熔融粘度調整、熱安定性の向上のため、末端封鎖等が行なわれており、末端アミノ基対末端カルボキシル基のモル比（以下、末端基比という）は1以下に抑えられている。本発明で用いるポリアミドとしては、末端基比が1より大きいことが好ましい（しかし、これに限定されない）。このようなポリアミドは、ポリアミドの重合の際にたとえばカルボキシル基と反応する基を持つ化合物たとえばジアミンを余分に添加することによって得ること

ができる。あるいは、ポリアミドの重合の後に、たとえばカルボキシル基と反応する基を有する化合物と反応させることによって得ることができる。末端基比が1より大きいポリアミドを用いると、末端基比が1以下のポリアミドを用いた場合に比べて成形品の外観及び機械的強度が飛躍的に良くなる。末端基比は、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.3以上である。

本発明において好ましくは、ポリフェニレンエーテルの量は5～80重量部、特に30～70重量部、ポリアミドの量は95～20重量部、特に70～30重量部である。この量範囲から成る成形品中では、ポリフェニレンエーテルは小さな粒子相としてポリアミドマトリックス相中に分散している。両樹脂間の相溶性を改善するために、公知の相溶化剤たとえばクエン酸、リンゴ酸等のようなポリカルボン酸及びその誘導体、無水マレイン酸のような分子内に(a)二重結合又は三重結合及び(b)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基又はエポキシ基を有する化合

物、無水トリメリット酸クロライド等を挙げることができる。これらの相溶化剤は1種又は2種以上の組合せにおいて、場合によってはパーオキサイドと共に使用することができる。該相溶化剤は、本発明の樹脂組成物中に0.01～10重量部の量で使用することが好ましい。

ポリフェニレンエーテルとポリアミドを相溶化する方法としては、単に相溶化剤を添加混合する方法あるいは予じめポリフェニレンエーテルをクエン酸、無水マレイン酸等と反応させて変性した後にポリアミドと混練する方法等のいずれの方法を使用することもできる。なお無水トリメリット酸クロライドを用いてポリフェニレンエーテルを変性する場合には、塩素受容体、例えば金属酸化物を添加することが好ましい。

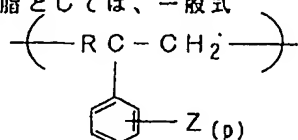
本発明において好ましく用いられる導電性カーボンブラックは、ペイント等に着色目的で加える顔料用カーボンブラックとは違って、微細な粒子が連なった形態をしているものであり、ケッチェンブラックとして市販されている。

導電性カーボンブラックの量は好ましくは、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドの合計100重量部に対して1～20重量部、特に2～10重量部である。

本発明において樹脂混合物は、更に慣用の添加物を含むことができる。特に耐衝撃性の向上のためにゴム状重合体をポリフェニレンエーテル及びポリアミドの合計100重量部に対して好ましくは20重量部以下の量で含むことができる。ゴム状重合体としてはスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を挙げることができる。

これらのゴム状重合体は水素化、部分水素化あるいは無水マレイン酸等により酸変性されたものであることができる。耐熱老化性を考慮した場合、水素化されたものであることが好ましい。

又、公知の如く加工性を向上するためにポリスチレン系樹脂を添加することもできる。ポリスチレン系樹脂としては、一般式



(式中Rは水素または炭素原子数1～4のアルキル基であり、Zはハロゲンまたは炭素原子数1～4のアルキル基である置換基を示し、pは1～5の整数である)

で示されるビニル芳香族化合物から誘導された繰返し構造単位を、その重合体中に少くとも25重量%以上有するものでなければならない。

かかるポリスチレン系樹脂としては例えばスチレンもしくはその誘導体(たとえばα-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、ビニルナフタレン及びこれらの混合物)の重合体並びに例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、EPDMゴム、エ

チレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、ポリスルフィドゴム、ポリウレタンゴム、エピクロロヒドリンのごとき、天然又は合成エラストマー物質の混合あるいは相互作用によって変性されたスチレン重合体、更には、スチレン含有共重合体、例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエンターポリマー(ABS)、ポリ-α-メチル-スチレン、エチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンの共重合体などが挙げられる。更に、本発明のために好ましい樹脂はポリスチレンホモポリマー、又はポリブタジエンゴムもしくはEPDMゴムの3～30重量%、好ましくは4～12重量%と混合、又はそれでグラフト化したゴム変性ポリスチレンである。スチレン系樹脂の混合比率はポリフェニレンエーテル樹脂及びポリアミドの優れた特性を損なわない範囲にあるのが望ましく、従ってポリフェニレンエーテルとポリアミドの合計5～100重量部に対

しスチレン系樹脂95～0重量部の比であることが好ましい。

さらに本発明の樹脂組成物にはその物性を損なわない限りにおいて樹脂の混合時、成形時に他の添加剤、たとえば顔料、染料、補強剤、充填剤、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤などを添加することができる。

本発明においてカーボンブラックを主にポリアミド相中に含有せしめるためには、カーボンブラックをポリアミド中に予め均一分散させた後に、ポリフェニレンエーテルと混合する。こうすることによって、カーボンブラックの過半、好ましくは70重量%以上、特に90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上がポリアミド相中に含まれることになる。カーボンブラックをポリアミド中に均一分散させるには、ポリアミドを溶融し、慣用の混合手段で混合することができる。このために押出機、ニーダー、ロールミキサー、パンバリーミキサーなどを使用できる。続くポリフェニレン

エーテルとの混合においてもこれら慣用の手段を使用できる。

本発明における導電性樹脂混合物とは、上記のような混合物及び成形品を包含するものとする。

#### 実施例

実施例で用いたポリフェニレンエーテルは、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル(Noryl:商標、エンジニアリングプラスチック株式会社、クロロホルム中25℃での固有粘度0.48dl/g)である。

ポリアミドは、ナイロン6(商標、ユニチカナイロン樹脂A8030A)である。

ゴム状重合体としてSEBS(商標、クレイトンG1651、シェル化学株式会社)を用いた。

また、ポリスチレン(商標、ディックスチレンCR3500、大日本インキ化学工業株式会社)も添加した。

導電性カーボンブラックとしては、ケッチエンブラックEC 600JD(ライオン株式会社)を用いた。

シリンダー温度 270℃に設定した二軸押出機を用いて、92重量部のナイロン6と8重量部のケッチエンブラックを均一に熔融混練し、押し出し、マスターペレットを作った。

次に該ペレットを表1に示す重量比で他の成分と予め均一にドライブレンドした後に、シリンダー温度 300℃に設定した二軸押出機を用いて押し出し、ペレットを作った。得たペレットを 120℃で4時間乾燥した後、シリンダー温度 280℃、金型温度80℃に設定した射出成形機を用いて50×50×3 mmの試験片を作成した。

得た試験片の表面抵抗を測定した。結果を表1に示す。

#### 比較例

200℃に設定したバンバリーミキサーを用いて80重量部の熔融したポリスチレン中に20重量部の導電性カーボンブラックを均一に練り込み次に200℃に設定した二軸押出機を用いてマスターペレットを作った。

該マスターペレットを表1に示す重量比の他の

成分と予め均一にドライブレンドした。以下、実施例と同様に押し出し、ペレットを作り、同様に試験片を作った。

用いた夫々の樹脂の量及び導電性カーボンブラックの量は、実施例と比較例とで同じである。

表 1

	実 施 例	比 較 例
ナイロン6マスターバッチ	37.5	
ポリスチレンマスターバッチ (うちケッチエンブラック)	(3.0)	15 (3.0)
ポリフェニレンエーテル	38	38
クエン酸	1	1
ナイロン6 (ナイロン6の合計量)	6.5 (41)	41 (41)
ポリスチレン (ポリスチレンの合計量)	12 (12)	— (12)
表面抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	$1 \times 10^6$	$3.5 \times 10^{12}$

上記表より、実施例と比較例とでは全く同じ組成であるにも拘らず、実施例においては成形品の表面抵抗が著しく低いことが判る。